

Verbeteren van de functionele eigenschappen van coatings met nanodeeltjes

Er is veel interesse om nanodeeltjes te gebruiken in coatings om verbeterde eigenschappen te bekomen. Maar wat zijn nanodeeltjes, welke verbeteringen kunnen ze brengen en in welke coatings worden ze momenteel al gebruikt?

Nanodeeltjes worden algemeen beschouwd als deeltjes met tenminste één dimensie tussen 1 en 100 nm.^[1] Door nanodeeltjes te gebruiken, kunnen coatings functioneel en slim gemaakt worden. De laatste jaren is er een explosie van nieuwe ontwikkelingen op het gebied van functionele coatings en vele nieuwe materialen worden op de markt geïntroduceerd^[2]. Door hun grootte te verminderen, kunnen deeltjes de eigenschappen van een coating verbeteren, zoals de abrasieresistentie, thermische stabiliteit, transparantie, reinigbaarheid of anticorrosie eigenschappen^[1]. De betere eigenschappen ontstaan doordat een gegeven gewicht aan nanodeeltjes een veel groter oppervlaktegebied heeft dan dezelfde massa aan deeltjes met grotere diameter. Het grotere oppervlaktegebied kan leiden tot grotere oppervlakte-activiteit, een hogere functionele efficiëntie, de mogelijkheid om meer materiaal te absorberen, grotere reactiviteit, meer interactie met de polymeren en additieven in het systeem, enz.^[1].

Een studie uitgevoerd bij verschillende verffabrikanten geeft aan dat 36% van de respondenten een aantoonbare verbetering zag in een gevelverf door het toevoegen van nanodeeltjes, 27% noteerde gradueel verbeterde functionaliteiten en 37% kon geen verbetering detecteren t.o.v. traditionele materialen^[3]. Er zijn dus behoorlijk wat uitdagingen om de gewenste eigenschappen met nanodeeltjes te bekomen. Dit heeft te maken met het feit dat er bijna geen informatie beschikbaar is over de onderliggende mechanismen van de interactie tussen de nanodeeltjes en de matrixmaterialen van de producten die ze verbeteren. Integratie van nanodeeltjes in een coatingformule bete-

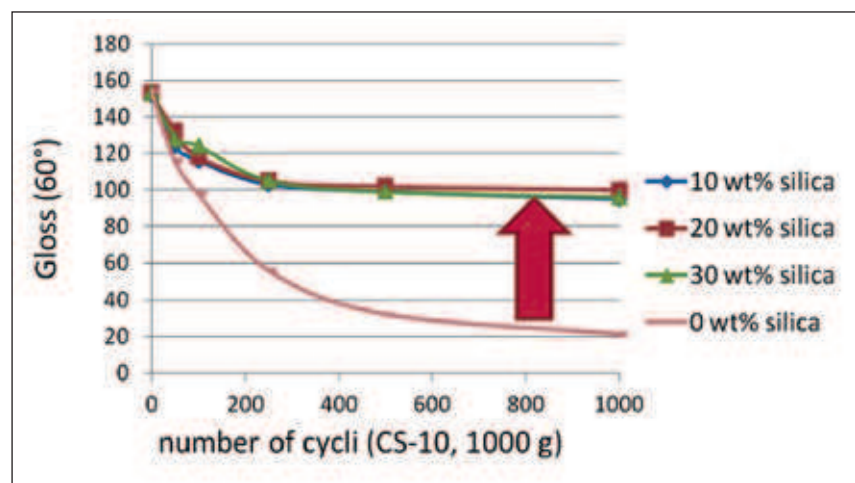
kent niet automatisch dat het product een verbeterde kwaliteit krijgt. Het is belangrijk de onderliggende chemie van de coating zelf goed te kennen (waarbij het vaak gaat over complexe mengsels van meer dan 20 ingrediënten)^[3]. Om er zeker van te zijn dat de nanogrootte zelf verantwoordelijk is voor verbeterde eigenschappen, moet men ervoor zorgen dat de nanodeeltjes goed gedispergeerd zijn over de coating en niet agglomereren. Vaak is het immers zo dat louter toevoegen van een anorganisch materiaal aan een organische harssysteem zoals verf al voldoende is voor het verkrijgen van verbeterde eigenschappen; de deeltjes zelf hoeven daarvoor niet per se nano te zijn. Om optimale eigenschappen te verkrijgen met nanodeeltjes, is het belangrijk te vertrekken van een stabiele dispersie en ervoor te zorgen dat de dispersie niet gedestabiliseerd wordt door verfcomponenten of door het formuleringproces. Als nanodeeltjes agglomereren (en dat doen ze graag) verliezen ze immers hun hoge oppervlaktegebied en hun gewenste functies. Daarom worden nanodeeltjes vaak oppervlakte-gemodificeerd om hun stabilisatie te verbeteren en een betere interactie met de polymeer matrix te verkrijgen^[1, 4].

In verschillende verfsystemen worden vandaag al nanomaterialen gebruikt. Hars-gebaseerde coatings die Al_2O_3 of SiO_2 nanodeeltjes bevatten vertonen sterk verbeterde krasbestendigheid en abrasieresistentie.

Incorporatie van zilver nanodeeltjes geeft antimicrobiële eigenschappen: zilver loogt uit aan het oppervlak, de zilver ionen penetreren in de bacteriële cel en desactiveren vitale enzymen waardoor de cellen sterven. Nanozilver is tegenwoordig een ingrediënt in verschillende middelen om bv. hout te beschermen tegen insecten, schimmels en andere organismen^[5].

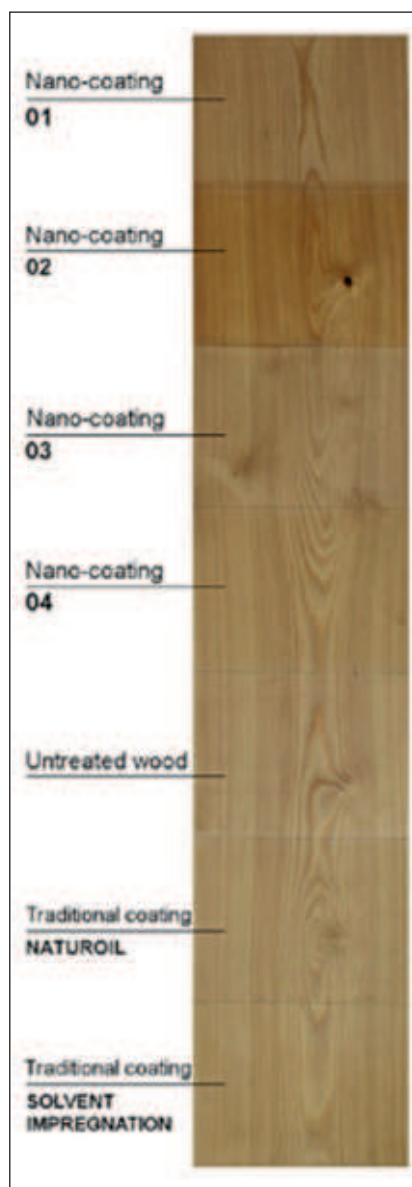
Ook nano TiO_2 wordt gebruikt in verven voor zijn antimicrobiële eigenschappen. Het werkingsprincipe is hierbij gebaseerd op foto-katalyse, waarbij radicalen ontstaan die de bacteriële cellen aanvallen en doden. Het TiO_2 dient hierbij als katalysator en wordt niet verbruikt, in tegenstelling tot zilver dat wel op een bepaald moment opgebruikt is^[6].

ZnO , TiO_2 of CeO_2 toegevoegd aan coatings kunnen zorgen voor UV-bescherming van substraten die onderhevig zijn aan fotodegradatie, zoals kunststoffen of hout^[3, 5]. Door



Figuur 1: Additie van een dispersie van nano- SiO_2 aan een UV-uithardende polyurethaan acrylaat formulering resulteert in een sterk verbeterde abrasieresistentie, zoals getest met een circulaire Taber Abraser volgens ASTM D4060 norm. [coatingformule ontwikkeld in het Sirris Smart Coating Application lab in het kader van het project "IWT-VIS-CO multifunctionele coatings".]

de geringe grootte van nanodeeltjes is het mogelijk de coating transparant te houden. Anorganische nanodeeltjes hebben ook het voordeel t.o.v. de vaak gebruikte organische UV-beschermende stoffen, dat ze effectieve UV-bescherming kunnen bieden op lange termijn, omdat ze niet ontbinden of migreren uit de coating. In een test van de duurzaamheid van gecoate houten oppervlakken van verschillende soorten hout blootgesteld aan extreme buitencondities, bleek een coating bestaande uit polyurethaan hars met sol-gel nanodeeltjes de beste resultaten te leveren^[5].



Figuur 2: Duurzaamheidstest van hout gebruikt voor buitenmeubels in de Alpen en geïmpregneerd met verschillende UV-absorberende coatings, toont het verschil na 2 maanden buitenverwerking^[5].

Foto-katalytisch TiO_2 wordt ook gebruikt om zogenaamde zelfreinigende coatings te maken. Op dezelfde manier als voor de antimicrobiële eigenschappen, kunnen de foto-katalytisch gegenereerde radicalen ook andere organische verbindingen aanval en afbreken tot onschadelijke stoffen voor oppervlaktereiniging en -desinfectie, alsook voor lucht- en waterzuivering. Tegelijkertijd wordt een oppervlak bestaande uit TiO_2 ook super-hydrofiel bij UV-bestraling, waardoor waterdruppels op het oppervlak volledig worden uitgevlakt tot een waterfilm (anti-damp effect). De combinatie van beide fenomenen ligt aan de basis van de zelfreinigende eigenschappen van TiO_2 oppervlakken: glas gecoat met TiO_2 blijft langer schoon omdat organisch vuil wordt afgebroken en de gevormde waterfilm het vuil wegspoelt^[7]. Dit zelfreinigend TiO_2 wordt al veel toegepast in de bouwindustrie, met name op buitenoppervlakken zoals muren^[3], binnen- en buitentegels en glas, maar ook in luchtzuivering systemen, airco installaties, afvalwaterzuivering, zwembaden, enz. Veldtesten op labo- en commerciële producten tonen steeds de fotodegradatie van vervuilende stoffen in meer of mindere mate (afhankelijk van verschillende factoren zoals vochtigheid, UV lichtintensiteit, type TiO_2 , deeltjesgrootte)^[7].

Om de ongewenste effecten van verweering of micro-organismen tegen te

gaan zijn ook hydrofobe nanocoatings verkrijgbaar. Zij maken een oppervlak moeilijker te bevochtigen, waardoor deze vloeistoffen afstoten en waardoor micro-organismen bv. moeilijker kunnen hechten aan het oppervlak. Deze producten bevatten vaak hydrofoob gemodificeerde SiO_2 nanodeeltjes. Waterdruppels rollen van het oppervlak af en nemen vuil en bacteriën mee. Indien de coating zo geformuleerd is dat er ook een zekere ruwheid ontstaat, kan een super-hydrofoob effect gecreëerd worden met extreme waterafstoting (lotus effect). Dergelijke super-hydrofobe oppervlakken zijn echter zeer gevoelig aan mechanische schade. De eerste super-hydrofobe films die op de markt kwamen, konden hun eigenschappen niet over lange tijd behouden door verlies aan oppervlakteruwheid^[4]. Het gebruik van (super) hydrofobe nano coatings kent meerdere toepassingen, zowel voor bescherming van stenen oppervlakken in de bouw, architecturaal, monumenten, als voor zonnepanelen^[8].

Nano-additieven met andere functies zijn ook beschikbaar of in ontwikkeling. Infrarood-reflectieve pigmenten kunnen zorgen voor koelere gebouwen^[2]. Nanodeeltjes in warmte-isolerende lagen beschermen vliegtuigmotoren tegen warmte^[9]. Thermochrome nanocoatings die afhankelijk van de temperatuur warmte absorberen of reflecteren kunnen helpen om minder energie te gebruiken^[10]. Coatings gebaseerd



Figuur 3: Een druppel water op een super-hydrofoob oppervlak rolt bij de minste helling van het oppervlak af.



Figuur 4: Test uitgevoerd op hout behandeld met een nano-coating om brandresistentie te verhogen (bovenste paneel) en onbehandeld houten element (onderste paneel) voor en na brand^[5].

op nanodeeltjes van TiO_2 of SiO_2 kunnen de vlamverspreiding in hout vertragen en verminderen het ontstaan van rook^[5].

Er is momenteel wereldwijd onderzoek naar het gebruik van nanodeeltjes als nanocontainers voor zelfhelende anticorrosie coatings ter bescherming van metalen. Dergelijke coatings vermijden dat spontaan optredende barstjes in de coating leiden tot een volledig verval van de anticorrosie eigenschappen. Het zelfherstel zonder manuele interventie verlengt de levensduur van de coating en vermindert de onderhoudskosten. Eén van de meest belovende strategieën voor de aanmaak van zelfhelende coatings is gebaseerd op het encapsuleren van actieve materialen in nano (of micron) containers. Nanocapsules zijn deeltjes die een kern bevatten (bestaande uit vaste stoffen, vloeistoffen of gassen) omgeven door een coatinglaag of een schil. Hiervoor worden holle deeltjes gebruikt van polymeren, klei, SiO_2 of andere materialen. Door de inhoud van de nanocontainers vrij te stellen, herstelt de zelfhelende coating breuken die optreden door een externe impact^[11].

Besluit

Nanodeeltjes in functionele en slimme coatings hebben nieuwe functionalitei-

ten mogelijk gemaakt of bestaande functionaliteiten sterk verbeterd. In de toekomst zullen ze verder leiden tot nieuwe ontwikkelingen. Het toenevend gebruik van nanodeeltjes doet wel vragen rijzen over de veiligheid van deeltjes met zo'n kleine dimensies. De gevaren bij hanteren van de droge nanodeeltjes zijn duidelijk en het onderwerp van wereldwijd onderzoek. Het vrijkomen van nanodeeltjes uit coatings lijkt gelukkig beperkt te zijn^[3, 12]. Nanodeeltjes zullen daarom in de toekomst meer en meer ingezet worden in coatings. Een grote opportuniteit die nanodeeltjes bieden ligt in de combinatie van verschillende functionele eigenschappen in één coating.

Referenties:

1. Clifford K. Schoff, Nanoparticles in Coatings, Coatingstech, feb 2014.
2. <http://www.pcimag.com/articles/98925-smart-coatings>
3. I. Hincapié et al., J. Nanopart. Res. 17 (2015) 287.
4. M. Nikolic, J.M. Lawther, A.R. Sanadi, Use of nanofillers in wood coatings: a scientific review, J. Coat. Technol. Res. 12/3 (2015) 445.
5. T. Marzi, Nanostructured materials for protection and reinforcement of timber structures: a review and future challenges, Construction and Building Materials 97 (2015) 119.

6. Swati Gaur and A.S. Khanna, Functional coatings by incorporating nanoparticles, Nano Research & Applications 1/1:7 (2015) 1-8.
7. P. Munafo, G.B. Goffredo, E. Quagliarini, TiO_2 -based nanocoatings for preserving architectural stone surfaces: an overview, Construction and Building Materials 84 (2015) 201.
8. <http://www.nanohouse.nl/nl/nieuwsarchief/nanoparticle-keeps-solar-panel-clean>
9. <http://www.pcimag.com/articles/98957-nanoparticle-based-coating-for-aircraft-engines-may-triple-service-life-and-reduce-fuel-consumption>
10. <http://www.pcimag.com/articles/100807-color-changing-nanocoatings-offer-energy-savings>
11. H. Wei et al., Advanced micro/nanocapsules for self-healing smart anticorrosion coatings, J. Mater. Chem. A. 3 (2015) 469.
12. <http://www.materialsviews.com/empa-give-nanoparticle-paints-a-cautious-all-clear/>

Voor meer informatie:

Sirris
Heidi Van den Rul

U bent op zoek naar een alternatief voor chromatatie ?

Bezoek dan de Promosurf website <http://alternative-cr6.promosurf.be/>
(enkel beschikbaar in het Frans)